

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-102173

(43)Date of publication of application : 07.05.1988

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 61-246636

(71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD

(22)Date of filing : 16.10.1986

(72)Inventor : NAGAI TATSU
KAJITA KOZO
MANABE TOSHIKATSU

(54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To increase the charge-discharge cycle of a lithium secondary battery by using 1,3-propan sultone as the solvent of electrolyte or a part of the solvent of electrolyte.

CONSTITUTION: An electrolyte is prepared by dissolving one or more electrolytes such as LiClO₄ and LiPF₆ in 1,3-propan sultone, or in a mixture solvent of 1,3-propan sultone and one or more of organic solvents such as 1,2-dimethoxyethane and 1,2-diethoxyethane. The content of the electrolyte is 0.1 ~ 3.0 mol/l.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-102173

⑬ Int. Cl.⁴
H 01 M 10/40

識別記号 庁内整理番号
A-8424-5H

⑭ 公開 昭和63年(1988)5月7日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 リチウム二次電池

⑯ 特 願 昭61-246636

⑰ 出 願 昭61(1986)10月16日

⑱ 発 明 者 長 井 龍 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社
内

⑲ 発 明 者 梶 田 耕 三 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社
内

⑳ 発 明 者 真 辺 俊 勝 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号 日立マクセル株式会社
内

㉑ 出 願 人 日立マクセル株式会社 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

㉒ 代 理 人 弁理士 三輪 鐵雄

明 細 書

1. 発明の名称

リチウム二次電池

2. 特許請求の範囲

(1) 負極、リチウムイオン伝導性有機電解液および正極を備えてなるリチウム二次電池において、1,3-プロパンスルホン系電解液溶媒または電解液溶媒の一部として用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明はリチウム二次電池に係わり、さらに詳しくはその電解液の改良に関する。

(従来の技術)

従来、リチウム二次電池では、負極に金属リチウムを単独で用いていたが、充放電サイクルの繰り返しにより、負極が劣化するという問題があった。これは充電時にリチウムがデンドライト状(樹枝状)に析出し、このデンドライト状に析出した電着リチウムが非常に活性で電解液の成分と反

応して負極のリチウム表面に不動態膜を形成したり、あるいは上記デンドライト状リチウムが充放電の繰り返しにより成長して、その根元から折れて脱落し、充放電反応に利用できなくなるからである。また充放電の繰り返しによって成長したデンドライト状リチウムが正極と負極とを隔離するセパレータを貫通し、正極と接触して内部短絡を引き起こし、電池としての機能を喪失させるという問題も発生した。

そのため、リチウム-アルミニウム合金を負極に用いることによって、負極の劣化を防止し、充放電サイクル特性を向上させることが提案されている(例えば、米国特許第 4,002,492号明細書)。

上記のような負極にリチウム-アルミニウム合金を用いる提案は、充電時に、リチウムとアルミニウムとの電気化学的合金化反応を利用して、リチウムをアルミニウム中に拡散させ、電着リチウムの電解液との反応やデンドライト成長を抑制して充放電サイクル特性を向上させようとするものであるが、充電時におけるリチウムとアルミニウ

ムとの電気化学的合金化反応が十分に速いとはいえず、それのみによっては必ずしも満足し得るほどの充放電サイクル特性の向上は得られなかった。

また、上記のように、リチウムとアルミニウムとを合金化する場合、リチウムにアルミニウムが合金化する最小電圧面や電気容量面での低下が生じるという問題があり、そのため、そのような電圧面や電気容量面での低下を招くことなく、充放電サイクル特性を向上させ得る手段の出現が望まれている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

この発明は、従来のリチウム二次電池が充電時の電着リチウムと電解液との反応により充放電サイクル特性が低下したり、あるいは電着リチウムのデンドライト成長により内部短絡を発生していたという問題点を解決し、充放電サイクル特性の優れたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は1,3-プロパンスルトンを電解液溶媒

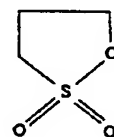
(C_6H_5)₄などの電解質を1種または2種以上溶解することによって調製するか、あるいは1,3-プロパンスルトンと例えば1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、スルホランなどの有機溶媒の1種または2種以上とを混合した混合溶媒に前記 $LiClO_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiB(C_6H_5)_4$ などの電解液の1種または2種以上を溶解させることによって調製される。電解質の溶解量は従来の電解液の場合と同様であり、一般に0.1~3.0 mol/l程度にされる。また、電解液中における $LiPF_6$ などの電解質を安定化させるために、例えばヘキサメチルホスホリクトリアミドなどの安定化剤を電解液に添加してもよい。

1,3-プロパンスルトンを上記のように電解液溶媒の一部として用いる場合、つまり1,3-プロ

または電解液溶媒の一部として用いることにより、充放電サイクル特性を向上させたものである。

上記のように1,3-プロパンスルトンを電解液溶媒または電解液溶媒の一部として用いたときに、1,3-プロパンスルトンが充放電サイクル特性を向上させるのは、次のような理由によるものと考えられる。

すなわち、1,3-プロパンスルトンは、下記に示すような環状構造をしており、



この1,3-プロパンスルトンが充電時の負極表面に析出する活性な電着リチウムと反応して開環し、リチウム表面にイオン伝導性の保護被膜を形成することによるものと考えられる。

本発明において、電解液は上記1,3-プロパンスルトンに例えば $LiClO_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 LiB

パンスルトンを他の有機溶媒と併用して電解液を調製する場合、1,3-プロパンスルトンが全電解液溶媒中の5重量%以上になるようにするのが好ましい。これは1,3-プロパンスルトンの量が5重量%より少なくなると、前述した充放電サイクル特性を向上させる効果が充分に発揮できなくなるからである。

本発明において、負極にはリチウムまたはリチウム合金が用いられる。リチウム合金としては、例えばリチウム-アルミニウム合金、リチウム-マグネシウム合金、リチウム-ガリウム合金、リチウム-インジウム合金、リチウム-ガリウム-インジウム合金、リチウム-ビスマス合金、さらにそれらのリチウム合金にさらに他の金属を少量添加したリチウム合金が用いられる。本発明においては、負極にリチウム合金を用いた場合でも、リチウムを合金化することによる効果に加え、1,3-プロパンスルトンを電解液溶媒または電解液溶媒の一部として用いる効果が加わって充放電サイクル特性が向上するが、本発明ではリチウムを

単体で負極に用いた場合においても充放電サイクル特性の向上を達成でき、この場合においては、リチウム合金を用いる場合のような電圧降下や電気容量面での低下が生じないので、本発明の効果が最も実用性に富む形で発揮される。つまり、本発明はリチウムを単体で負極に用いた場合においても充放電サイクル特性を向上できることに特に大きな意義がある。

そして、正極活物質としては、例えば二硫化チタン(TiS_2)、二硫化モリブデン(MoS_2)、三硫化モリブデン(MoS_3)、二硫化鉄(FeS_2)、硫化ジルコニウム(ZrS_2)、二硫化ニオブ(NbS_2)、三硫化リンニッケル(NiPS_3)、バナジウムセレンナイド(VS_2)などの遷移金属のカルコゲン化合物が用いられる。特に二硫化チタンは結晶構造が層状で、その内部でのリチウムイオンの拡散定数が大きく、正極側における充放電反応がスムーズに進行し、リチウムの可逆性が良好になることから好まれる。

〔実施例〕

第1図において、1はリチウムよりなる負極であり、2は前記二硫化チタンを活物質として用いた正極である。3は微孔性ポリプロピレンフィルムとポリプロピレン不織布とからなるセパレータで、微孔性ポリプロピレンフィルムが負極1側に配置され、前述の電解液は、主としてこのセパレータ3と正極2内に含浸して保持されている。4は正極缶で、厚さ0.15mmのステンレス鋼板で形成されており、5は負極缶で、厚さ0.10mmのステンレス鋼板で形成されている。そして、6はポリプロピレン製のガasketであり、正極缶4の閉口端部の内方への締め付けにより負極缶5の周縁部に圧接して、電池内部を密閉構造にしており、この電池の全体の厚さは約1.0mmである。

実施例2

1,3-プロパンスルホン10gに $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \cdot 3\text{DME}$ 5gを溶解して電解液を調製した。

この電解液を用いた場合は実施例1と同様の構成からなるリチウム二次電池を作製した。

比較例1

つぎに実施例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

スルホラン10gに $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4 \cdot 3\text{DME}$ 【 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 1モルに対して DME (1,2-ジメトキシエタン)を3モル付加したもの】5gを溶解し、その中に1,3-プロパンスルトンを1.5g添加して電解液を調製した。この電解液における電解液溶媒中の1,3-プロパンスルトンの量は約9重量%である。

正極には二硫化チタン粉末100重量部とポリテトラフルオロエチレン粉末5重量部との混合物を厚さ0.2mmのシート状に成形し、直径11.2mmの円形状に打ち抜いた円板状成形合剤(理論電気量9mAh)を用い、負極には厚さ0.1mmで、直径11.2mmの円形状のリチウムシート(理論電気量20.7mAh)を用い、セパレータには微孔性ポリプロピレンフィルムとポリプロピレン不織布を積層したものを用いて第1図に示す構造のリチウム二次電池を作製した。

1,3-プロパンスルトンを添加することをしなかった場合は、実施例1と同様の構成のリチウム二次電池を作製した。

上記実施例1～2の電池および比較例1の電池を放電電流、充電電流とも100 μA で、放電終止電圧1.5V、充電終止電圧2.7Vで充放電し、充放電サイクル数の増加に伴う放電容量の変化を調べ、その結果を第2図に示した。

また、上記実施例1～2の電池および比較例1の電池を45℃に保った雰囲気中で貯蔵し、貯蔵に伴う内部抵抗増加を調べ、その結果を第3図に示した。

第2図に示すように、1,3-プロパンスルトンを電解液溶媒の一部として用いた実施例1の電池や1,3-プロパンスルトンを電解液溶媒のほぼ全体として用いた実施例2の電池は、1,3-プロパンスルトンを用いることなく、スルホランと1,2-ジメトキシエタン($\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ に付加した1,2-ジメトキシエタン)とを電解液溶媒として用いた比較例1の電池に比べて、充放電サ

イクルの開始時を除き、各サイクル当たりの放電容量が大きく、1,3-プロパンスルトンを用いた効果が明らかにされた。

また、第3図に示すように1,3-プロパンスルトンを用いた実施例1～2の電池は、1,3-プロパンスルトンを用いていない比較例1の電池に比べて、内部抵抗増加が少なかった。これは1,3-プロパンスルトンの使用により、リチウム表面にイオン伝導性の有用な保護膜が生成し、電着リチウムと電解液との反応による不動態膜の生成が防止されたためであると考えられる。そして、その結果、第2図に示すように大幅な充放電サイクル特性の向上が達成されたものと考えられる。

実施例3

4-メチル-1,3-ジオキサランと1,2-ジメトキシエタンとヘキサメチルホスホリクトリアリドの容量比80:35:5の混合溶媒にLiPF₆を1.0 mol/l溶解し、このもの10gに1,3-プロパンスルトン2gを溶解して電解液を調製した。この電解液における電解液溶媒中の1,3-プロパ

ンスルトンの量は約17重量%である。

上記電解液を用いたほかは実施例1と同様の構成からなるリチウム二次電池を作製した。

比較例2

1,3-プロパンスルトンを添加することをしなかったほかは、実施例3と同様の構成からなるリチウム二次電池を作製した。

上記実施例3の電池および比較例2の電池について、前記実施例1の電池と同様の条件下で充放電を繰り返し、充放電サイクル数の増加に伴う放電容量の変化を調べ、その結果を第4図に示した。

また、上記実施例3の電池および比較例2の電池について前記実施例1の電池と同様に内部抵抗増加を調べ、その結果を第5図に示した。

第4図に示すように、1,3-プロパンスルトンを用いた実施例3の電池は、1,3-プロパンスルトンを用いていない比較例2の電池に比べて、各サイクル当たりの放電容量が大きく、1,3-プロパンスルトンを用いた効果が明らかにされた。また、第5図に示すように、1,3-プロパンスルト

ンを用いた実施例3の電池は、1,3-プロパンスルトンを用いていない比較例2の電池に比べて、内部抵抗増加が少なかった。

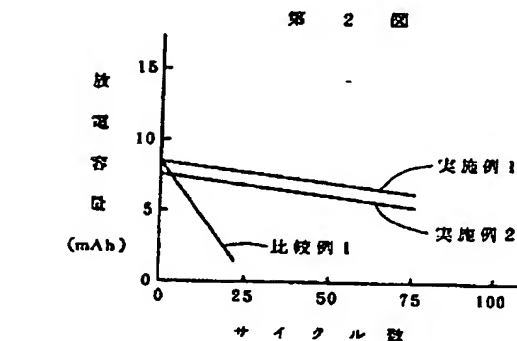
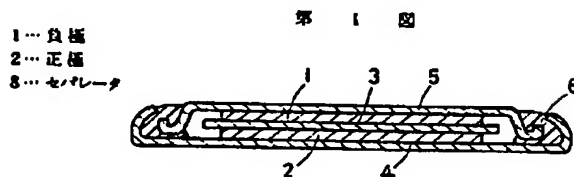
(発明の効果)

以上説明したように、本発明では、1,3-プロパンスルトンを電解液溶媒または電解液溶媒の一部として用いることにより、リチウム二次電池の充放電サイクル特性を向上させることができた。

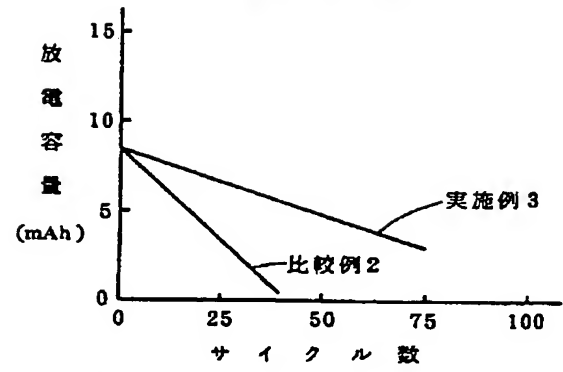
4.図面の簡単な説明

第1図は本発明に係るリチウム二次電池の一例を示す断面図である。第2図は実施例1～2の電池と比較例1の電池の充放電サイクル数の増加に伴う放電容量の変化を示す図で、第3図は実施例1～2の電池と比較例1の電池の貯蔵に伴う内部抵抗増加量の変化を示す図である。第4図は実施例3の電池と比較例2の電池の充放電サイクル数の増加に伴う放電容量の変化を示す図であり、第5図は実施例3の電池と比較例2の電池の貯蔵に伴う内部抵抗増加量の変化を示す図である。

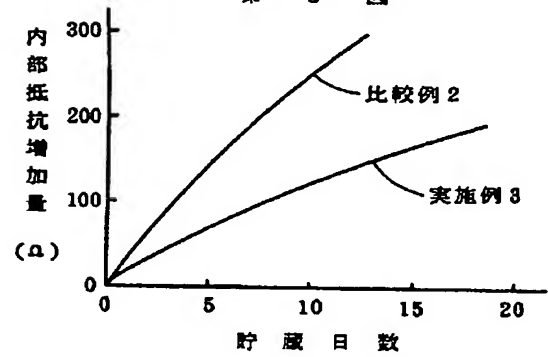
1…負極、 2…正極、 3…セパレータ



第 4 図



第 5 図



第 3 図

